# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2000-298352

(43)Date of publication of application: 24.10.2000

(51)Int.Cl.

**G03F** 7/075 GO2F 1/1339 7/004 GO3F H01L 21/027 HO5K HO5K 3/06 HO5K

(21)Application number: 11-106783

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing:

14.04.1999

(72)Inventor: SATO HOZUMI

OKANIWA MOTOKI

**UKO TOMOHIRO** CHIBA HIDEKI

# (54) MATERIAL FOR ELECTRONIC PARTS AND METHOD FOR USING SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an optical cure object excellent in heat resistance, adhesion and electric insulating property in a short time and to ensure excellent shelf stability by incorporating a specified hydrolyzable silane compound and/or its hydrolyzate, a photo-acid generating agent and a dehydrating agent.

SOLUTION: The material for electronic parts contains a hydrolyzable silane compound of the formula (R1)pSi(X)4-p and/or its hydrolyzate, a photo-acid generating agent and a dehydrating agent. In the formula, R1 is a 1-12C non- hydrolyzable organic group, X is a hydrolyzable group and (p) is an integer of 0-3. The material attains an accelerated optical cure reaction, has remarkably enhanced shelf stability, is not blocked by oxygen, can be patternwise exposed and has thermosetting property as well as photosetting property.

# (19)日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出顧公開番号 特開2000-298352 (P2000-298352A)

(43)公開日 平成12年10月24日(2000.10.24)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>		設別記号		FI					テーマコート	(参考)
G03F	7/075	5 1 1		G 0	3 F	7/075		511	2 H	025
G 0 2 F	1/1339	505		G 0 2	2 F	1/1339		505	2 H	089
G03F	7/004	5 0 1		G 0	3 F	7/004		501	5 E	314
H01L	21/027			H0	5 K	3/00		F	5 E	339
H05K	3/00			3/06			Н	Н		
			審査請求	未請求	請求	項の数10	OL	(全 20 頁	() 最	終頁に続く
(21)出願番号	<del></del>	特顧平11-106783		(71)	出願人	000004	178			
	-					ジェイ	エスア	ール株式会	社	
(22)出顧日		平成11年4月14日(1995			東京都	中央区	築地2丁目	11番24号	<del>}</del>	
			(72)発明者 佐藤 穂積							
						東京都	中央区	築地二丁目	11番24号	<b>ジェイ</b>
						エスア	ール株	式会社内		
				(72)	発明者					
						東京都	中央区	築地二丁目	11番24号	・ ジェイ
						エスア	ール株	式会社内		
				(74)	代理人	100086	759			
						弁理士	渡辺	喜平	(外1名)	
									最	終頁に続く

# (54) 【発明の名称】 電子部品用材料およびその使用方法

# (57)【要約】

【課題】 優れた保存安定性や光硬化性を示す電子部品 用材料およびその使用方法を提供する。

【解決手段】 下記(A)~(C)成分を含有することを特徴とする電子部品用材料およびその使用方法。

(A) 一般式(1) で示される加水分解性シラン化合物 およびその加水分解物あるいはいずれか一方の化合物

 $(R^1)_{P} S i (X)_{4-P}$  (1)

[一般式 (1) 中、 $R^1$ は炭素数が  $1\sim 12$  である非加水分解性の有機基、Xは加水分解性基、および p は  $0\sim 3$  の整数である。]

- (B) 光酸発生剤
- (C) 脱水剤

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記(A)~(C)成分を含有すること を特徴とする電子部品用材料。

(A) 一般式(1) で示される加水分解性シラン化合物 およびその加水分解物あるいはいずれか一方の化合物  $(R^1) PSi(X) 4-P$ (1)

[一般式(1)中、R1は炭素数が1~12である非加 水分解性の有機基、Xは加水分解性基、およびpは0~ 3の整数である。]

(B) 光酸発生剤

(C) 脱水剤

【請求項2】 粘度を5~10000cps (測定温度 25℃)の範囲内の値とすることを特徴とする請求項1 に記載の電子部品用材料。

【請求項3】 光硬化後の5%重量減少温度(窒素雰囲 気中測定)を200~500℃の範囲内の値とすること を特徴とする請求項1または2に記載の電子部品用材 料。

【請求項4】 光硬化後の比誘電率(100kHz)を 2.0~3.5の範囲内の値とすることを特徴とする請 求項1~3のいずれか一項に記載の電子部品用材料。

【請求項5】 光硬化後の体積抵抗率を1×10<sup>14</sup>~1  $\times$  1  $0^{17}$   $\Omega$  · c mの範囲内の値とすることを特徴とする 請求項1~4のいずれか一項に記載の電子部品用材料。

【請求項6】 光硬化後の熱膨張係数を0.1×10<sup>-5</sup> ~100×10<sup>-5</sup> / ℃の範囲内の値とすることを特徴と する請求項1~5のいずれか一項に記載の電子部品用材 料。

【請求項7】 光硬化後の光透過率(波長550 n m) を80%以上の値とすることを特徴とする請求項1~6 のいずれか一項に記載の電子部品用材料。

【請求項8】 請求項1~7のいずれか一項に記載の電 子部品用材料を、半導体封止用材料、半導体アンダーフ ィル用材料、半導体保護膜用材料、層間絶縁膜用材料、 回路基材用材料、平坦化材料、回路基板保護用材料、エ ッチングレジスト用材料、めっきレジスト用材料、また は液晶封止用材料として使用することを特徴とする電子 部品用材料の使用方法。

【請求項9】 前記電子部品用材料を塗工する工程と、 露光工程と、加熱工程とを含むことを特徴とする電子部 40 品用材料の使用方法。

【請求項10】 前記電子部品用材料を塗工する工程 と、パターン露光工程と、現像工程と、ポストベーク工 程とを含むことを特徴とする請求項8または9に記載の 電子部品用材料の使用方法。

### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、電子部品用材料お よびその使用方法に関する。より詳細には、耐熱性、密 着性、および電気絶縁性等に優れた光硬化物を短時間で 50

得ることができる、保存安定性にも優れた電子部品用材 料およびその電子部品用材料の使用方法に関する。

2

[0002]

【従来の技術】近年、下地に対する密着性に優れ、しか も耐熱性、電気絶縁性、透明性等に優れた光硬化物が得 られることから、アクリル系光硬化性材料やエポキシ系 光硬化性材料に代わる光硬化性材料として、ポリシロキ サン系組成物を含む光硬化性材料が提案されている。例 えば、米国特許5,385,955号には、エポキシ基 含有アルコキシシランと、アルキルアルコキシシランの 加水分解物と、コロイダルシリカと、光開始剤とからな る光硬化性材料が開示されている。また、特開平6-1 48895号公報には、水および触媒を加えて加水分解 した後、疎水性有機溶媒や乾燥剤を用いて水および触媒 を除去して得られるアルカリ可溶性シロキサンポリマー と、光酸発生剤と、溶剤とからなる感光性樹脂組成物が 開示されている。さらに、特開平10-246960号 公報には、水および触媒を加えて加水分解した後、水、 触媒および副生アルコールを留出させながら縮合するこ 20. とにより、水および触媒を除去して得られるアルカリ可 溶性シロキサンポリマーと、光酸発生剤と、溶剤とから なる感光性樹脂組成物が開示されている。

[0003]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、米国特 許5385955号に開示された光硬化性材料は、水分 の影響を受けやすいとともに、光硬化速度が遅いという 問題が見られた。したがって、硬化不良が生じやすく、 光硬化物とした場合の耐熱性や耐候性の特性がばらつき やすいという問題が見られた。一方、かかる光硬化性材 料の光硬化速度を速めようとすると、保存安定性が低下 しやすいという問題が見られた。また、特開平6-14 8895号公報や特開平10-246960号公報に開 示された感光性樹脂組成物についても、水分の影響を受 けやすいとともに、光硬化速度が遅かったり、保存安定 性に乏しいという問題が見られた。すなわち、疎水性有 機溶媒を用いたり、留出させながら縮合するだけでは感 光性樹脂組成物から十分に水分を除去することができ ず、また、感光性樹脂組成物自身には脱水剤が含まれて いないために、外部から侵入してくる水分やシロキサン ポリマーが経時的に発生する水分の影響を排除すること はできなかった。

【0004】そこで、本発明の発明者らは鋭意検討した 結果、加水分解性シラン化合物と、光酸発生剤と、脱水 剤とを組み合わせることにより、上述した問題を解決で きることを見出した。すなわち、電子部品用材料中に脱 水剤を添加することにより、電子部品用材料中に含まれ る水分、加水分解性シラン化合物の自己縮合により生成 する水分、塗工時に外気から侵入してくる水分等を有効 に除去することにより、電子部品用材料の光硬化反応を 速め、しかも保存安定性を著しく向上させることを見出

3

した。よって、本発明は、耐熱性、密着性、電気絶縁性 等に優れた光硬化物を短時間で得ることができ、しかも 保存安定性に優れた電子部品用材料およびその使用方法 を提供することを目的とする。

### [0005]

/【課題を解決するための手段】本発明は、下記(A)~ (C)成分を含有する電子部品用材料に関する。

(A) 一般式 (1) で示される加水分解性シラン化合物 およびその加水分解物あるいはいずれか一方の化合物 (R<sup>1</sup>) P S i (X) 4-P (1)

[一般式(1)中、 $R^1$ は炭素数が $1\sim 12$ である非加水分解性の有機基、Xは加水分解性基、およびpは $0\sim 3$ の整数である。]

### (B) 光酸発生剤

### (C) 脱水剤

このように電子部品用材料を構成することにより、光硬化反応を速くするとともに、保存安定性等を著しく高めることができる。また、かかる電子部品用材料は、酸素阻害もなく、パターン露光することも可能である。なお、かかる電子部品用材料は、光硬化性であるばかりか、熱硬化性の特性も有しており、適宜組み合わせて硬化させることができる。

【0006】また、本発明の電子部品用材料を構成するにあたり、粘度を5~10000cps(測定温度25℃)の範囲内の値とすることが好ましい。このように粘度範囲を規定することにより、充填性に優れた半導体封止用材料や半導体アンダーフィル用材料、あるいは液晶封止用材料等として好適に使用することができる。すなわち、粘度が5cps未満となると、所定箇所から流れ出す場合があり、逆に粘度が10000cpsを超えると、流動性が低下して、気泡を巻き込みやすくなる場合がまる

【0007】また、本発明の電子部品用材料を構成するにあたり、光硬化後の5%重量減少温度(窒素雰囲気中測定)を200~500℃の範囲内の値とすることが好ましい。このように5%重量減少温度を規定することにより、より優れた耐熱性が得られ、回路保護用材料等として、好適に使用することができる。

【0008】また、本発明の電子部品用材料を構成するにあたり、光硬化後の比誘電率(周波数100kHz)を2.0~3.5の範囲内の値とすることが好ましい。このように比誘電率の値を規定することにより、優れた高周波特性が得られ、層間絶縁膜用材料や回路保護用材料等として、好適に使用することができる。

【0009】また、本発明の電子部品用材料を構成するにあたり、光硬化後の体積抵抗率を $1\times10^{14}\sim1\times10^{17}$   $\Omega\cdot c$  mの範囲内の値とすることが好ましい。このように体積抵抗率を規定することにより、より優れた電気絶縁性が得られ、層間絶縁膜用材料や回路保護用材料等として、好適に使用することができる。

【0010】また、本発明の電子部品用材料を構成するにあたり、光硬化後の熱膨張係数を $0.1\times10^{-5}\sim10\times10^{-5}$  / 0 の  $0\times10^{-5}$  / 0 の範囲内の値とすることが好ましい。このように熱膨張係数を規定することにより、優れた熱的安定性が得られるため、半導体封止用材料等として使用した場合に、高い信頼性を得ることができる。

【0011】また、本発明の電子部品用材料を構成するにあたり、光硬化物とした場合の光透過率(波長550nm)を80%以上の値とすることが好ましい。このように光透過率を規定することにより、より優れた透明性が得られ、半導体封止用材料や半導体アンダーフィル用材料、あるいは液晶封止用材料等に使用した場合に、目視にて封止状態等を検査することができる。

【0012】また、本発明の別の態様は、上述した電子部品用材料の使用方法であり、半導体封止用材料(ポッティング用材料)、半導体アンダーフィル用材料、半導体保護膜用材料、層間絶縁膜用材料、回路基材用材料、平坦化材料、回路基板保護用材料、エッチングレジスト用材料、めっきレジスト用材料、または液晶封止用材料として使用することを特徴とする。これらの用途に使用することにより、本発明の電子部品用材料における優れた耐熱性や、比誘電率や、体積抵抗率や、熱膨張係数や、透明性等の特性を効率的に発揮することができるためである。

【0013】また、本発明の電子部品用材料を使用するにあたり、電子部品用材料を塗工する工程と、露光工程と、加熱工程とを含んで実施することが好ましい。このように使用することにより、電子部品用材料の光硬化反応ばかりか、熱硬化反応も利用することができる。したがって、露光されない箇所や、光硬化が不充分な箇所があったとしても、加熱することにより、より耐熱性や、耐アルカリ現像液性に優れた硬化物を得ることができる。

【0014】また、本発明の電子部品用材料を使用するにあたり、パターン露光工程と、現像工程と、ポストベーク工程とを含んで上述した電子部品用材料を適用することが好ましい。このように使用すると、パターン化された光硬化物を、精度良く得ることができる。

#### [0015]

【発明の実施の形態】本発明の電子部品用材料やその典型的な使用方法における実施の形態を、電子部品用材料の構成成分や用途等の観点から、具体的に説明する。

【0016】 [第1の実施形態] 本発明の第1の実施形態は、加水分解性シラン化合物の加水分解物(A成分)、光酸発生剤(B成分)、および脱水剤(C成分)を含有する電子部品用材料である。したがって、まず、紫外線を光酸発生剤に照射することにより酸(酸性活性種)を発生させ、次いで発生した酸を利用して、(A)成分の加水分解物を光硬化させることができる。

【0017】(1)加水分解性シラン化合物における加

水分解物

第1の実施形態で使用する加水分解物は、一般式(1) で示される加水分解性シラン化合物を加水分解した化合 物である。

 $(R^1) P S i (X) 4-P$  (1)

[一般式(1)中、 $R^1$ は炭素数が $1\sim 12$ である非加水分解性の有機基、Xは加水分解性基、およびpは $0\sim 3$ の整数である。]

ここで、Xで表される加水分解性基は、通常、無触媒、過剰の水の共存下、室温(25℃)~100℃の温度範囲内で加熱することにより、加水分解されてシラノール基を生成することができる基、もしくはシロキサン縮合物を形成することができる基を指す。このような加水分解性基Xとしては、水素原子、炭素数1~12のアルコキシ基、ハロゲン原子、アミノ基およびカルボキシル基等が挙げられる。なお、加水分解性基Xは、電子部品用材料の構成成分を配合する時点で加水分解されている必要は必ずしもなく、光照射する段階で、少なくとも一部の加水分解性基が加水分解されていれば良い。したがって、加水分解性シラン化合物を予め加水分解せずに使用した場合には、事前に水を添加して、加水分解性基を加水分解させて、シラノール基を生成させることにより、電子部品用材料を光硬化させることができる。

【0018】また、一般式(1)における有機基R<sup>1</sup>は 非加水分解性である1価の有機基であり、加水分解性基

 $[R^2 - A r^1 - I^+ - A r^2 - R^3]$  [Y·]

[一般式 (2) 中、 $R^2$ および $R^3$ は、それぞれ 1 価の有機基であり、同一でも異なっていてもよく、 $R^2$ および  $R^3$ の少なくとも一方は炭素数が 4 以上のアルキル基を 有しており、 $A r^1$ および  $A r^2$ はそれぞれ芳香族基であり、同一でも異なっていてもよく、 $Y^1$ は 1 価の陰イオンであり、周期律表 3 族、 5 族のフッ化物陰イオンもしくは、 $C 1 O_4$  、 $C F_3 - S O_3$  から選ばれる陰イオンである。]

【0020】また、光酸発生剤の添加量は特に制限されるものではないが、(A)成分100重量部に対して、通常0.1~15重量部の範囲内の値とするのが好ましい。光酸発生剤の添加量が0.1重量部未満となると、光硬化性が低下し、十分な硬化速度が得られない傾向がある。一方、光酸発生剤の添加量が15重量部を超えると、得られる光硬化物とした場合のの耐候性や耐熱性が低下する傾向がある。したがって、光硬化性と得られる光硬化物とした場合のの耐候性等とのバランスがより良好な観点から、光酸発生剤の添加量を、(A)成分100重量部に対して1~10重量部の範囲内の値とすることがより好ましい。

【0021】(3)脱水剤

①定義

次に、第1の実施形態における脱水剤について説明する。まず、第1の実施形態の電子部品用材料に使用され 50

Xが加水分解される条件において、そのまま安定に存在する性質を有している。このような有機基 R¹としては、例えば、非重合性あるいは重合性であるアルキル基、アリール基、アラルキル基が挙げられる。したがって、式(1)で表される好ましい加水分解性シラン化合物(単に、シラン化合物と称する場合がある。)としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、グリシジロキシプロピルトリメトキシシフン、3-(3-エチルトキシ)プロピルトリメトキシシラン、3-(3-エチルー3-オキセタンメトキシ)プロピルトリエトキシシラン等の一種単独または二種以上の組み合わせが挙げられる。

# 【0019】(2)光酸発生剤

第1の実施形態である電子部品用材料に使用する光酸発生剤(B成分)は、光等のエネルギー線を照射することにより、(A)成分である加水分解性シラン化合物を光硬化(架橋)可能な酸性活性物質を放出することができる化合物と定義される。このような光酸発生剤としては、オニウム塩やスルフォン酸誘導体を挙げることができる。また、オニウム塩のうち、より好ましいのは下記一般式(2)で表されるジアリールヨードニウム塩である。

### $[Y\cdot] \qquad (2)$

る脱水剤は、化学反応により水以外の物質に変換する化合物、物理吸着または包接により、光硬化性および保存安定性に影響を与えなくする化合物と定義される。このような脱水剤を含有することにより、電子部品用材料の耐候性や耐熱性を損なうことなく、保存安定性や光硬化性という相反する特性を向上させることができる。すなわち、外部から侵入してくる水を、脱水剤が有効に吸収するために電子部品用材料の保存安定性が向上し、一方、光硬化反応である縮合反応においては、生成した水を順次に脱水剤が有効に吸収すして、電子部品用材料の光硬化性を向上させることができる。

# 【0022】②脱水剤の種類

次に、第1の実施形態に使用する脱水剤の種類を説明する。かかる脱水剤の種類は特に制限されるものでないが、カルボン酸エステル、アセタール類(ケタール類を含む。)、およびカルボン酸無水物等の有機化合物や、セラミック粉体等無機化合物が挙げられる。このような脱水剤としては、オルト蟻酸メチル、オルト蟻酸プロピル、オルト蟻酸ブチル、オルト酢酸メチル、オルト酢酸エチル、オルト酢酸プロピル、オルト酢酸ブチル、オルト酢酸ブチル、オルト酢酸ブチル、オルト酢酸ブチル、オルト酢酸ブチル、オルトプロピオン酸メチルおよびオルトプロピオン酸エチル、酢酸トリメチルシリル、酢酸トリブチルシリル、蟻酸トリメチルシリル、シュウ酸トリメチルシリル、ジメチルアセタール、ジエチルアセター

ル、ケテンシリルアセタール類、無水酢酸、無水コハク 酸等の一種単独または二種以上の組み合わせを挙げるこ とができる。

### 【0023】③脱水剤の性状

また、脱水剤の性状は特に制限されるものではないが、例えば、常温、常圧条件において、固体もしくは液体である化合物が好ましい。したがって、脱水剤が有機化合物から選ばれる場合、その沸点(常圧条件下)を、40~200℃の範囲内の値とすることが好ましい。すなわち、沸点がこのような範囲内の値であれば、室温(25℃)~200℃の乾燥条件で効率的に揮発させることができ、光硬化後に容易に除去することが可能である。一方、脱水剤が無機化合物から選ばれる場合、光硬化性樹脂組成物の塗布性、透明性を損なわないように、均一に分散可能なものが好ましい。

#### 【0024】④脱水剤の添加量

脱水剤の添加量は特に制限されるものではないが、

(A) 成分100重量部に対して、通常、0.1~100重量部の範囲内の値とするのが好ましい。脱水剤の添加量が0.1重量部未満となると、添加効果の発現に乏しい傾向があり、また、保存安定性や光硬化性の向上効果が低い傾向がある。一方、脱水剤の添加量が100重量部を越えると、保存安定性や光硬化性の向上効果が飽和する傾向がある。したがって、より好ましくは、脱水剤の添加量を(A)成分100重量部に対して、0.5~50重量部の範囲内の値であり、さらに好ましくは、1~10重量部の範囲内の値である。

#### 【0025】(4)添加剤

第1の実施形態である電子部品用材料には、高分子添加 剤、反応性希釈剤、ラジカル性光重合開始剤、光増感 剤、有機溶剤、重合禁止剤、重合開始助剤、レベリング 剤、濡れ性改良剤、界面活性剤、可塑剤、紫外線吸収 剤、酸化防止剤、帯電防止剤、シランカップリング剤、 無機充填剤、顔料、染料等を含有させることができる。

【0026】例えば、反応性希釈剤として、カチオン重合性モノマーやエチレン性不飽和モノマーを(A)成分100重量部に対して、 $0.1\sim50$ 重量部の範囲内で添加することにより、光硬化性を調節したり、あるいは得られる光硬化物の膜厚を調節したり、硬化収縮を低減したりすることができる。より具体的には、分子量1000~1000のシラノール末端ポリジメチルシリコーン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシシラン、3-グリシジロキシプロピルトリメトキシシラン等を添加することにより、光硬化物の膜厚を $5\sim20\mu$ mと厚く形成したり、硬化収縮を低減したりすることができる。

【0027】また、(A)成分100重量部あたり、1~400重量部の範囲内で高分子添加剤を用いることが好ましい。高分子添加剤にはとくに制限はないが、ビニル系重合体が汎用的に用いられる。また、ポリイミド等耐熱性に優れた高分子添加剤を用いることもできる。さらに、フッ素含有重合体を添加することが好ましい。このようにフッ素含有重合体を添加することにより、光硬化物の誘電率を低下させることができる。フッ素含有オレフィン化合物を重合させたフッ素含有重合体、例えば、下記一般式(3)で表されるノニオン性反応性乳化剤であることが好ましい。

[0028] 【化1】

ラジカル性光重合開始剤、光増感 CH<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>CH==CH<sub>2</sub> H<sub>2n+1</sub>C<sub>n</sub>-OCH<sub>2</sub>CH(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>u</sub>OH (3)

40

【0029】 [一般式 (3) 中、n は 1~20 の整数であり、m は 1~10 の整数であり、u は 1~50 の整数である。] 高分子添加剤は、(A) 成分との相溶性を良好にするために、アルコキシシリル基、イソシアネート基、メルカプト基、エポキシ基、オキセタン基またはアクリロイル基を導入した化合物が好ましい。

【0030】さらに、良好な相溶性を得るために、ビニル単量体を、ラジカル発生剤としてアゾ基含有ポリシロキサンを用いて重合して得られた高分子添加剤が好ましい。また、アルカリ現像性を良好にするには、カルボキシル基、フェノール基、等を導入することが好ましい。このように高分子添加剤を用いることにより、内部応力を低下させることができるため、膜厚10μm以上の硬化塗膜とした場合にも、クラックの発生を有効に防止することができる。また、このように高分子添加剤を用いることにより、優れたアルカリ現像性を有する光硬化物

を得ることができる。

【0031】(5)電子部品用材料

①性状

第1の実施形態である電子部品用材料の粘度を、5~1000cps (25℃)の範囲内の値とするのが好ましい。粘度がこれらの範囲を超えると、均一な塗膜を形成することが困難となる傾向がある。なお、かかる電子部品用材料の粘度は、粘度調整剤(反応性希釈剤)や有機溶媒の配合量によって、適宜調整することができる。【0032】②コーティング方法

第1の実施形態である電子部品用材料を使用する場合、まず、適用部材(半導体素子、基板、回路パターン)にコーテイングしたり、ポッティングする方法が一般に採られる。ここで、電子部品用材料のコーテイング方法やポッティング方法は特に制限されるものではないが、例えば、ディッピング法、スプレー法、バーコート法、ロ

8

ールコート法、スピンコート法、カーテンコート法、グラビア印刷法、シルクスクリーン法、メタルマスク法、スリットダイコート法、またはインクジェット法等の方法を用いることができる。

### 【0033】③光照射

第1の実施形態である電子部品用材料に光を照射する手 段としては、特に制限されるものではなく、用途に応じ て種々の手段を採用することができる。例えば、髙圧水 銀ランプ、低圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、エ キシマーランプ等の光源を用いて、波長200~500 nmの紫外線または可視光を、露光量が100~200 Om J/c m<sup>2</sup>となるように光照射することができる。 また、レーザ光、あるいはレンズ、ミラー等を用いて得 られた収束光等を走査させながら電子部品用材料に照射 することもできる。さらに、所定パターンの光透過部を 有するマスクを用い、このパターンマスクを介して非収 東光を組成物に照射したり、あるいは、多数の光ファイ バーを束ねてなる導光部材を用いてパターン露光するこ とも好ましい。このようにパターン露光すると、半導体 封止用樹脂等に用いた場合に、不要部分に付着した半導 20 体封止用樹脂は露光せず除去することができる。

# 【0034】④ポストベーク

また、電子部品用材料を露光して光硬化物を作成後、7 0~200℃の範囲内の温度で、1分~120分間、さ らに加熱(ポストベーク)することが好ましい。このよ うにポストベークすることにより、光硬化反応による硬 化に加えて、熱硬化反応による硬化を促進させることが できる。より具体的には、オーブンやホットプレート、 あるいは赤外線加熱装置を用いて、電子部品用材料にお ける(A)成分中の光硬化しなかった残基(水酸基およ びアルコキシ基)を熱硬化させて、より耐熱性や現像特 性に優れた光硬化物とすることができる。なお、従来の 感光性ポリイミド系樹脂等においては、250℃以上の 高い温度でのポストベークが一般に必要であったため に、実装する半導体素子や接続箇所を損傷する場合が見 られた。しかしながら、本発明の電子部品用材料は、低 温でのポストベークが可能であるため、このような問題 がない。

【0035】ここで、図12を用いて、ポストベーク条件についてより詳細に説明する。図12は、横軸にポストベーク温度(ポストベーク時間は60分で一定)を採って示してあり、縦軸に現像特性についての下記評価点 $1\sim4$ を採って示してある。また、電子部品用材料は、後述する実施例1の組成物であり、バーコータを用いて、石英板上に乾燥後厚さが $5\,\mu$  mとなるように形成してあり、それにライン&スペース $25\,\mu$  m/ $25\,\mu$  mのストライプ状のフォトマスクを介して、 $200\,\mathrm{mJ/cm^2}$ となるように露光し、その後、水酸化ナトリウム水溶液(濃度1 重量%)を用いて現像してある。図12の結果から明かなように、ポストベーク温度が高い程、評

価点が高い傾向が見られたが、ポストベーク温度が10 0℃以上となると、飽和する傾向が見られた。

10

評価点4:光硬化物がフォトマスクパターンを完全に再現している。

評価点3:光硬化物がフォトマスクパターンをほぼ完全 に再現している。

評価点2:硬化膜の表面タックが少々あり、MIBKによりわずかに膨潤する。

評価点1:硬化膜の表面タックがあり、MIBKにより 溶解する。

# 【0036】⑤光硬化物の特性

電子部品用材料から得られる光硬化物の5%重量減少温度(窒素雰囲気中測定)を200~500℃の範囲内の値とすることが好ましい。この理由は、5%重量減少温度が200℃未満となると、回路基板を形成する際に、耐熱性が問題となる場合があり、回路保護用材料等に使用できない場合があるためである。一方、500℃を超えると、電子部品用材料に使用可能な材料の種類が過度に制限される場合があるためである。したがって、回路基板形成に必要な耐熱温度や使用材料の制限とのバランスがより良好な点から、光硬化物の5%重量減少温度(窒素雰囲気中測定)を250~450℃の範囲内の値とすることがより好ましい。

【0037】また、電子部品用材料から得られる光硬化物の比誘電率(周波数100kHz)を2.0~3.5の範囲内の値とすることが好ましい。この理由は、かかる比誘電率が2.0未満となると、電子部品用材料に使用可能な材料の種類が過度に制限される場合があるためであり、一方、3.5を超えると、高周波損失が大きくなったり、インピーダンスマッチングが困難となり、層間絶縁膜用材料や半導体封止用材料に使用できない場合があるためである。したがって、高周波損失等と、使用材料の制限とのバランスがより良好な点から、光硬化物の比誘電率(周波数100kHz)を2.0~3.3の範囲内の値とすることがより好ましく、2.0~3.0の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

【0038】また、電子部品用材料から得られる光硬化物の体積抵抗率を $1\times10^{14}\sim1\times10^{17}$   $\Omega$ ・c mの範囲内の値とすることが好ましい。この理由は、かかる体積抵抗率が $1\times10^{14}$   $\Omega$ ・c m未満となると、電気絶縁性が低下し、層間絶縁膜用材料や半導体封止用材料、あるいは半導体アンダーフィル用材料等の用途への使用が制限される場合があるためであり、体積抵抗率が $1\times10^{17}$   $\Omega$ ・c mを超えると、電子部品用材料に使用可能な材料の種類が過度に制限される場合があるためである。したがって、電気絶縁性と、使用材料の制限とのバランスがより良好な点から、光硬化物の体積抵抗率を $1\times10^{15}\sim1\times10^{17}$   $\Omega$ ・c mの範囲内の値とすることがより好ましく、 $5\times10^{15}\sim5\times10^{16}$   $\Omega$ ・c mの範囲内

の値とすることがさらに好ましい。

【0039】また、電子部品用材料から得られる光硬化物の熱膨張係数を $0.1\times10^{-5}\sim100\times10^{-5}$   $/ \mathbb{C}$  の範囲内の値とすることが好ましい。この理由は、かかる熱膨張係数が $0.1\times10^{-5}$   $1/\mathbb{C}$ 未満となると、電子部品用材料に使用可能な材料の種類が過度に制限される場合があるためであり、熱膨張係数が $100\times10^{-5}$   $/ \mathbb{C}$  を超えると、熱応力が発生しやすくなり、層間絶縁膜用材料や半導体封止用材料、あるいは半導体アンダーフィル用材料等の用途への使用が制限される場合があるためである。したがって、熱的安定性や接続信頼性と、使用材料の制限とのバランスがより良好な点から、光硬化物の熱膨張係数を $0.5\times10^{-5}\sim50\times10^{-5}/\mathbb{C}$  の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

【0040】また、電子部品用材料から得られる光硬化物の光透過率(波長550nm)を80%以上の値とすることが好ましい。この理由は、かかる光透過率が80%未満となると、透明性が低下して、半導体封止用材料や半導体アンダーフィル用材料、あるいは液晶封止用材料等の用途への使用が制限される場合があるためである。したがって、より透明性が向上することから、光硬化物の光透過率(波長550nm)を90%以上の値とすることがより好ましく、95%以上の値とすることがさらに好ましい。

【0041】 [第2の実施形態] 本発明の第2の実施形 態は、第1の実施形態である電子部品用材料を半導体封 止用材料(ポッティング用材料と称する場合もある。) に使用した実施態様である。図1を参照しながら説明す る。図1は、半導体封止されたパッケージ基板(単層 B GA)11における断面図である。すなわち、半導体素 子12の電極13を、基板14上の電極15に、ボンデ ィングワイヤ16を介して電気接続した後、少なくとも ボンディングワイヤ16を埋設するように、粘度調整し た本発明の電子部品用材料を周囲からポッティングして ある。次いで、このような封止した電子部品用材料を露 光して光硬化させるか、さらには熱硬化を併用して硬化 させ、半導体封止用材料17として構成してある。な お、このパッケージ基板11においては、基板14にお ける半導体素子12が実装された面と反対側の面に、さ らにマザーボード等に対して実装可能なようにハンダボ ール18が取り付けてあるという特徴がある。

【0042】ここで、半導体封止用材料の用途には、従来、熱硬化型の液状エポキシ系樹脂や熱硬化型のシリコーン系樹脂が多用されていた。そのため、いずれも高温で加熱する必要があり、生産性が乏しかったり、高い内部応力が発生して、クラックが生じやすいなどの問題が見られた。また、いずれの樹脂を用いた場合にも、不要箇所に半導体封止用材料が付着等した場合に、熱硬化さ

12

せた後に除去することは事実上、困難であった。それに 対して、本発明の電子部品用材料から得られた半導体封 止用材料17は、弾性率が高い上に、熱膨張率が半導体 素子12のそれと近似しているため、半導体素子12お よび基板14を機械的に保護するとともに、その間の熱 膨張率差に起因した熱応力の発生を容易に防止すること ができる。また、パッケージ基板11における半導体封 止用材料17は、吸水率が低い上に、防汚性に優れてい るため、周囲からの水分や汚染物等の侵入を容易に防止 することができる。また、かかる半導体封止用材料17 は、光透明性に優れているため、ボンディングワイヤ1 6の接合状態や、封止状態を容易に検査することができ る。さらに、光硬化前に、所望箇所以外に電子部品用材 料が付着した場合には、かかる箇所を露光しないように して、後に有機溶剤を用いて現像除去することができ る。よって、本発明の電子部品用材料を半導体封止用材 料17として使用した場合、使い勝手が良く、しかもパ ッケージ基板11において、優れた接続信頼性を得るこ とができる。

【0043】なお、本発明の電子部品用材料を半導体封止用材料17に使用する場合、内部応力を減少させるために、ゴム成分や充填剤を添加することが好ましい。例えば、平均粒子径が0.001~0.2μmの範囲内のシリカ粒子やゴム成分、あるいは反応性希釈剤を、

(A) 成分100重量部に対して、0.1~50重量部の範囲内で添加することにより、光硬化物として得られる半導体封止用材料17の硬化収縮を著しく低減することができる。また、半導体封止用材料17の機械的強度も高まるため、半導体素子の耐久性や信頼性をさらに向上させることができる。その他、弾性率の異なる2種類以上の電子部品用材料を使用することも好ましい。例えば、ボンディングワイヤ16の周囲には、反応性希釈剤やゴム成分等を添加した比較的弾性率が小さい半導体封止用材料を使用し、さらにその周囲には、比較的弾性率が高い半導体封止用材料を使用して、多層構造とすることが好ましい。このように構成すると、ボンディングワイヤ16およびその接続箇所に対して、過度の応力を与えることがなくなるとともに、外部からの機械的保護性が向上し、より優れた信頼性を得ることができる。

【0044】 [第3の実施形態] 本発明の第3の実施形態は、第1の実施形態である電子部品用材料を半導体アンダーフィル用材料に使用した実施態様である。図2および図3を参照しながら説明する。図2は、TCP半導体装置20における断面図である。すなわち、半導体素子21と、基板22とを、バンプ23を介してフリップチップ法により電気接続した後、半導体素子21と、基板22との間に、本発明の電子部品用材料を充填し、それを光硬化、あるいは熱硬化を併用して硬化させ、半導体アンダーフィル用材料25とした構成である。また、図3は、本発明の電子部品用材料の感光性を利用した半

導体アンダーフィル用材料 2 5 の充填方法例を示す図である。

【0045】ここで、半導体アンダーフィル用材料の用 途には、従来、熱硬化型の低粘度液状エポキシ系樹脂が 多用されていた。そのため、高温で加熱する必要があ り、生産性が乏しかったり、あるいは、高い内部応力が 発生し、クラックが生じやすいなどの問題が見られた。 それに対して、本発明の半導体アンダーフィル用材料2 5は、例えば、流れ調整剤を添加して、粘度を100~ 5000cps(測定温度25℃)の範囲内の値に調整 10 してあり、半導体素子21と、基板22との間の間隙 (通常30~100 µm) に、ディスペンサーを用いて 隙間無く充填させることができる。また、半導体アンダ ーフィル用材料25を硬化させた場合、弾性率が高い上 に、熱膨張率が半導体素子21と近似しているため、半 導体素子21および基板22との間の熱膨張率差に起因 した熱応力の発生を容易に防止することができる。さら に、かかる半導体アンダーフィル用材料25の硬化物 は、吸水率が低い上に、不純物イオン含量が少ないた め、耐電食性に優れている。よって、本発明の電子部品 用材料を半導体アンダーフィル用材料25として使用し た場合、TCP半導体装置20において、優れた接続信 頼性を得ることができる。

【0046】また、本発明の電子部品用材料を、半導体アンダーフィル用材料25として使用した場合、その感光性を利用して、半導体素子21および基板22との間により迅速かつ正確に充填することができる。図3を参照しながら充填方法を説明すると、図3(a)に示すように、基板22上に、未硬化の半導体アンダーフィル用材料26を全面的に積層した後、図3(b)に示すように、フォトマスク27を介して、アンダーフィル該当部分のみに紫外線24を短時間露光し、半硬化状態の半導体アンダーフィル用材料25とする。次いで、図3

(c) に示すように、未露光部26をアルカリ現像除去 して、半導体アンダーフィル用材料25該当部分に、空 隙部29を形成する。なお、かかる半導体アンダーフィ ル用材料25は、ライン/スペース=25/25μmの 現像が可能であり、解像度にも優れているという特徴が ある。次いで、図3 (d) に示すように、半導体素子2 1のバンプ23が、基板22上の電極28と接合するよ うに位置合わせした後、矢印方向に加熱、加圧すること により、半導体素子21を実装するとともに、半導体ア ンダーフィル用材料25を溶融させて、半導体素子21 と、基板22との間の間隙に、隙間無く充填させること ができる。この方法であれば、アンダーフィル用材料2 5は、あらかじめ半硬化しているため、半導体素子21 を実装した後に発生する硬化歪みを、熱硬化型アンダー フィルに比較して低減することができる。その後、図示 しないが、半導体アンダーフィル用材料25を完全に光 硬化させるためにさらに露光したり、あるいは、熱硬化 50

させるために加熱することが好ましい。

【0047】なお、本発明の半導体アンダーフィル用材 料25の熱硬化についてより詳細に説明すると、半導体 アンダーフィル用材料25の露光が不十分な場合や、未 露光部分があったとしても、例えば、70~200℃程 度の温度で、1~180分の時間加熱することにより、 (A) 成分を自己架橋させることができる。その場合、 さらに、半導体アンダーフィル用材料25中に、加熱硬 化触媒、例えば、ジブチルスズラウリル酸や、オキセタ ン基を含む加熱硬化成分、例えば、3-(3-メチルー 3-オキセタンメトキシ)プロピルトリエトキシシラン を、(A)成分100重量部あたり、0.01~10重 量部の範囲内で添加しておくことが好ましい。このよう に構成することにより、さらに低温、短時間で、熱硬化 を促進させることが可能である。また、硬化時の歪み や、基板22と半導体素子21の熱膨張係数の差により 発生する応力を緩和するため、半導体封止用材料同様、 耐熱性を損なわない範囲内でゴム成分や、充填材を用い ることが望ましい。これらを(A)成分に対して30~ 60重量部用いることで、歪みを緩和することができ、 耐久性、信頼性が向上する。

【0048】 [第4の実施形態] 本発明の第4の実施形 態は、第1の実施形態である電子部品用材料をフリップ チップ実装用材料に使用した実施態様である。図4を参 照しながら説明する。図4(a)~(c)は、フリップ チップ実装用材料42を用いて半導体素子46をフリッ プチップ実装する工程を説明するための図である。ま ず、図4(a)に示すように、半導体素子46を実装す る基板43の該当箇所に、フリップチップ実装用材料4 2をスピンコーター等を用いて積層する。なお、フリッ プチップ実装用材料42を予めフィルム状に形成してお き、それを基板43の実装箇所に載置することも好まし い。次いで、図4(b)に示すように、半導体素子46 におけるバンプ45と、基板43における導体44とを 位置合わせした後、接合装置(図示せず。)を用い、フ リップチップ実装用材料42を介して、半導体素子46 側から矢印48に示す方向に、例えば、温度120~3 00℃、圧力5~100kgf/cm²、2~60秒の 条件で加熱、加圧する。このように処理することによ り、バンプ45と、導体44とを電気接続することがで き、それを図4(c)に矢印で示すように露光すること により光硬化して、さらに強固に固定することができ る。よって、最終的に、図4(c)に示すように、接続 信頼性の高いFCOB半導体装置49を構成することが できる。

【0049】ここで、フリップチップ実装用材料の用途には、従来熱硬化型の低粘度液状エポキシ系樹脂が多用されていた。そのため、高温で加熱する必要があり、生産性が乏しかったり、あるいは、高い内部応力が発生し、クラックが生じやすいなどの問題が見られた。それ

に対し、本発明のフリップチップ実装用材料42は、電

気絶縁性が高いものの、加熱、加圧することにより容易

に流動するため、半導体素子46におけるバンプ45

16

と、基板43における導体44との間に残留することが なく、優れた電気接続抵抗を得ることができる。また、 本発明のフリップチップ実装用材料42は、上述した加 熱、加圧条件では、完全に硬化していないため、仮に半 導体素子46におけるバンプ45と、基板43における 導体44との間の位置合わせに失敗したとしても、容易 にリペアすることができる。さらに、本発明のフリップ チップ実装用材料42は、透明性に優れているため、半 導体素子46 (バンプ45) と、基板43 (導体44) との間の位置合わせを正確にすることができる。また、 本発明のフリップチップ実装用材料42は、半導体素子 46および基板43の間隙の側面方向から光照射するこ とにより、十分に光硬化させることができる。したがっ て、フリップチップ実装用材料42の光硬化物は、弾性 率が高い上に、熱膨張率が低く、しかも吸水率が低い上 に不純物イオン含量が少ないことから、FCOB半導体 装置49において長期接続信頼性を得ることができる。 【0050】なお、本発明の電子部品用材料をフリップ チップ実装用材料42に使用する場合、ニッケル等の金 属粒子あるいは金属めっき粒子40を0. 1~10 v o 1%の範囲内で添加することも好ましい。このように構 成することにより、ペースト状となり作業性が向上し、 異方導電性が得られ、隣接導体(各バンプ45、各導体 44) 間においてショートを発生させることなく、バン プ45と導体44との間で、より低い接続抵抗値を得る

【0051】[第5の実施形態] 本発明の第5の実施形態は、第1の実施形態である電子部品用材料を半導体保護用材料(パッシベーション膜を含む)に使用した実施態様である。図5を参照しながら説明する。図5(a)は、回路パターンが設けられた半導体ウエファ52の表面に、本発明の半導体保護用材料を積層し、その後、光硬化して構成した半導体保護膜54付き半導体素子56の平面図である。なお、半導体ウエファ52は半導体保護膜54とともに、ダイシングライン53により、各半導体素子56に区分されている。また、図5(b)は、図5(a)の部分拡大図であり、各半導体素子56における電極58部分を示す図である。

ことができる。

【0052】ここで、半導体保護用材料の用途には、従来、光硬化型のポリイミド系樹脂や蒸着法で得られる無機材料等が多用されていた。このうち、光硬化型のポリイミド系樹脂は、吸湿して密着力が低下したり、硬化により着色したり、あるいは硬化反応が遅い場合があるなどの問題が見られた。それに対し、本発明の半導体保護用材料は、半導体ウエファ52の構成材料であるシリコンに対して優れた密着力を優すことができる。また、本発明の半導体保護用材料は、光酸発生剤を用いているた

め、大気下、室温条件において、迅速に光硬化させることができる。さらに、本発明の半導体保護用材料から得られた半導体保護膜54は、透明性が高く、しかも不純物イオンの含有量が少なくて、耐腐食性に優れている。その他、本発明の半導体保護用材料は、パターン露光した際の解像度に優れており、図5(b)に示すように、半導体素子56の電極58を精度良く露出させることができる。したがって、かかる半導体素子56を実装する際の部止まりを向上させることができる。

【0053】なお、本発明の電子部品用材料を半導体保護用材料に使用する場合、平均粒子径が0.001~0.2 μ mの範囲内のシリカ粒子や反応性希釈剤を添加することが好ましい。このようにシリカ粒子等を添加することにより、光硬化物として得られる半導体保護膜54の硬化収縮を低減させたり、電気絶縁性を高めたり、あるいは、半導体保護膜54付き半導体素子56の耐久性や信頼性をさらに向上させることができる。

【0054】 [第6の実施形態] 本発明の第6の実施形態は、第1の実施形態である電子部品用材料を層間絶縁膜用材料に使用した実施態様である。図6を参照しながら説明する。図6は、層間絶縁膜用材料を使用したビルドアップ多層基板69の製造工程を示す図であり、図6(a)~図6(d)に示す4つの工程から構成されている。まず、図6(a)は、回路基板60の表面に内層回路パターン61および62を形成するとともに、表面粗化処理を施した状態を表す図である。なお、回路基板60の構成材料として、第1の実施形態である電子部品用材料が使用できることは言うまでもない。次の図6

(b) は、回路基板 6 0 の両面に、一例として、厚さ 1 0  $\mu$  mの内層回路パターン 6 1 、6 2 を埋設するように第 1 の実施形態である電子部品用材料(層間絶縁膜) 6 3 、6 4 を両面にそれぞれ塗布した状態を示す図である。次の図 6 (c) は、ポジフィルム 6 5 を介して露光することにより、電子部品用材料 6 3 、6 4 を光硬化させて、層間絶縁膜とした状態を示す図である。より具体的には、スルーホール 6 6 該当箇所以外の電子部品用材料 6 3 、6 4 を現像化させ、未露光部の電子部品用材料 6 3 、6 4 を現像してスルーホール 6 6 を形成するものである。次の図 6 (d) は、回路基板 6 0 の両面に形成された層間絶縁膜の内層回路パターン 6 1 、6 2 および回路基板 6 0 を貫通してスルーホール 6 7 を作成した状態を示す図であ

通してスルーホール67を作成した状態を示す図である。このスルーホール67は、ドリル等を用いて、容易に作成することができる。なお、図6(d)は、スルーホール66、67の内面を樹脂表面粗化処理した後、めっき処理して、外層回路パターン68を形成した状態を示している。

【0055】ここで、層間絶縁膜の用途には、従来、熱硬化型や光硬化型のエポキシ系樹脂が多用されていた。 しかしながら、このうち熱硬化型のエポキシ系樹脂は硬

化反応が遅く、一方、光硬化型のエポキシ系樹脂は硬化 反応がばらついたり、耐熱性が不充分であったり、ある いは吸湿して回路パターンとの密着力が低下するなどの 問題が見られた。それに対し、本発明の電子部品用材料 からなる層間絶縁膜63,64は、光硬化反応を利用し て、迅速に形成することができる。また、かかる層間絶 縁膜63,64は、耐熱性、電気絶縁性、吸湿性に優れ ており、熱変形等が少ないことから、優れた抵抗安定性 を得ることができる。さらに、かかる層間絶縁膜63, 64は、無電解めっき液耐性やスパッタ耐性、あるいは 回路パターン68との密着力に優れていることから、無 電解めっきや電解めっきを容易に施すことができるとい う特徴がある。その他、第6の実施形態で説明した層間 絶縁膜63,64は、例えば、回路厚さが2μm以下の 薄膜多層回路基板用の層間絶縁膜としても好適に使用す ることができる。なお、本発明の電子部品用材料を層間 絶縁膜用材料に使用する場合、平均粒子径が0.001  $\mu$  m  $\sim$  2 0  $\mu$  m の 粒子状ゴム成分やフィラーを添加する ことが好ましい。このように粒子状ゴム成分等を添加す ることにより、表面粗化処理を施した際、良好な粗化面 を得ることができ、めっき処理によって形成される導体 配線の絶縁層に対する強固な密着性を得ることができ る。

【0056】 [第7の実施形態] 本発明の第7の実施形 態は、第1の実施形態である電子部品用材料を回路基材 用材料(穴開きTABテープ用材料)に使用した実施態 様である。図7を参照しながら説明する。図7 (d) は、回路基材用71と回路パターン72とから構成され た穴開きTABテープ70の製造工程を示す図であり、 図7(a)~図7(d)の4つの工程から構成されてい る。まず、図7(a)は、一例として、銅からなる回路 パターン用薄膜73の上に、第1の実施形態である電子 部品用材料を回路基材用材料74として積層した状態を 表す図である。スピンコート法や、ロールコート法によ り、均一な厚さを有する回路基材用材料74とすること ができる。また、回路パターン用薄膜73と、回路基材 用材料74との密着性を向上させるために、ウレタン系 樹脂やシランカップリング剤からなるプライマー層(図 示せず。)を設けることも好ましい。次の図7(b) は、穴明きTABテープ用の回路基材71に即した形状 に、回路基材用材料74をパターン露光した状態を示す 図である。具体的には、TABテープ用の回路基材71 における穴開き部分(ウインドウ部分77)に相当する 箇所74が未露光となるようにフォトマスク75を介し て、その他の部分71を露光するものである。次の図7 (c) は、回路基材用材料74の未露光部分をアルカリ 現像する工程を示す図である。すなわち、TABテープ 70の回路基材71における穴開き部分77を形成し、 TABテープ70に半導体素子(図示せず。)を搭載し た場合にも、TABテープ70における回路基材71に 50

起因した応力を緩和して、優れた抵抗信頼性が得られるようにしたものである。なお、本発明の回路基材用材料74は、一例として、カルボキシル基を有する加水分解性シラン化合物を使用しているため、優れたアルカリ液現像性を示すことができる。その次の図7(d)は、回路パターン用薄膜73をパターン化し、回路パターン72を有する穴開きTABテープ70を構成した状態を示す図である。なお、図7には、パーフォレーション用の窟穴工程を示していないが、言うまでもなく、かかるエ程を任意に設けることができる。また、回路パターン72に、めっきしたり、バンプを形成する工程を別途設けることもできる。

【0057】ここで、穴開きTABテープ用材料の用途 には、従来、熱硬化型や光硬化型ののポリイミド系樹脂 が多用されていた。しかしながら、このうち熱硬化型の ポリイミド系樹脂は硬化反応が遅く、一方、熱硬化型の ポリイミド系樹脂は硬化反応がばらついたり、耐熱性が 不充分であったり、あるいは吸湿して回路パターンとの 密着力が低下するなどの問題が見られた。それに対し、 本発明の回路基材用材料74は、光硬化反応を利用し て、迅速に光硬化することができるとともに、現像性に 優れているためTABテープ用の回路基材における穴開 き部分を精度良く形成することができる。また、かかる 回路基材用材料は、耐熱性や電気絶縁性に優れており、 熱変形等が少ないことから、優れた抵抗安定性を得るこ とができる。さらに、かかる回路基材用材料は、吸湿性 や内部応力発生が少なく、より優れた抵抗安定性を得る ことができる。

【0058】 [第8の実施形態] 本発明の第8の実施形 態は、第1の実施形態である電子部品用材料を平坦化材 料に使用した実施態様である。図8を参照しながら説明 する。図8(a)~(d)は、導体パターン81が設け られた基板80の表面に対し、本発明の平坦化材料82 を使用して、平坦化膜84とする工程例を示す図であ る。まず、図8(a)に示す導体パターン81が設けら れた基板80を用意した後、図8(b)に示すように、 平坦化材料82を積層する。この状態で、平坦化材料8 2を矢印83に示す方向より全面露光して、光硬化させ る。次いで、図8(c)に示すように、研磨機(図示せ ず。)を用いて研磨し、表面が平滑な平坦化膜84とす る。したがって、図8 (d) に示すように、平坦化膜8 4上に層間絶縁膜85を積層した場合でも、層間絶縁膜 85は平滑であり、よって、層間絶縁膜85の上にさら に回路パターンを正確かつ容易に形成することができ

【0059】ここで、平坦化材料の用途には、従来、光硬化型のポリイミド系樹脂やフッ素系樹脂等が使用されていた。しかしながらポリイミド系樹脂は、吸湿して密着力が低下したり、あるいは300℃以上の高温でポストベークをする必要があるなどの問題が見られた。ま

た、フッ素系樹脂は、下地に対する密着力が低かったり、機械的強度が乏しいなどの問題が見られた。それに対し、本発明の平坦化材料82は、吸湿性が少ないばかりか、基板80の構成材料であるエポキシ樹脂やセラミック材料等に対して優れた密着力を示すことができる。また、本発明の平坦化材料82は、光酸発生剤を用いているため、短時間で、機械的強度に優れた平坦化材料とすることができ、ポストベークする場合にも、70~200。この温度範囲で実施することができる。なお、本発明の電子部品用材料を平坦化材料に使用する場合、高分子添加剤や充填材を(A)成分100重量部に対して、0.1~50重量部添加することが好ましい。このように高分子添加剤や充填材を添加することにより、硬化収縮を低減することができ、平坦化性を向上することがで

きる。

【0060】[第9の実施形態] 本発明の第9の実施形 態は、第1の実施形態である電子部品用材料を、回路パ ターンと回路基材とからなる回路基板(FPC)の保護 用材料に使用した実施態様である。図9を参照しながら 説明する。図9は、回路パターン(図示せず。)が設け られた回路基板91の表面を、本発明の保護用材料によ り積層した後、光硬化して構成した回路基板保護膜90 付き回路基板91における断面図である。なお、この例 では、回路基板91の片端は、対向電極95、97と、 その間に矜持された液晶96とからなる液晶表示装置の 端子94と電気接続されており、もう一方の端部には、 液晶表示装置駆動用の半導体素子93が電気接続されて いる。なお、液晶表示装置の画面の大きさを制約しない ように、この例では、回路基板91を折り曲げて、液晶 表示装置の背面側において半導体素子93が電気接続さ れている。また、半導体素子93は、実装が容易なよう にTABテープ92に搭載された状態で、回路基板91 と電気接続されている。したがって、この例の場合、回 路基板保護膜90は、回路基板91の保護ばかりか、回 路基板91とTABテープ92との接続箇所および半導 体素子93とTABテープ92との接続箇所についても 保護することになる。

【0061】ここで、回路基板保護用材料の用途には、従来、光硬化型のポリイミド系樹脂やアクリル系樹脂が多用されていた。このうち、光硬化型のポリイミド系樹脂は、吸湿して密着力が低下したり、硬化により着色したり、あるいは硬化反応が遅い場合があるなどの問題が見られ、一方、光硬化型のアクリル系樹脂は、酸素阻害を受けて密着力が低下したり、生産性が低かったり、弾性率が低いなどの問題が見られた。それに対し、本発明の回路基板保護用材料は、回路基板91の構成材料であるエポキシ樹脂やセラミック材料等に対して優れた密着力を優すことができる。また、本発明の回路基板保護用材料は、光酸発生剤を用いているため、大気下、室温条件において、光硬化させることができ、酸素阻害の問題

がない。さらに、回路基板保護用材料を光硬化して得られた回路基板保護膜90は、透明性が高くて保護すべき 回路パターンの状態を認識することができ、しかも不純

回路パターンの状態を認識することができ、しかも不純物イオンの含有量が少なくいため耐腐食性に優れている。

【0062】なお、本発明の電子部品用材料を回路基板保護用材料に使用する場合、無機粒子やゴム成分、あるいは反応性希釈剤を添加することが好ましい。このようにシリカ粒子等を添加することにより、回路基板保護用材料が光硬化する際の硬化収縮を低減させたり、機械的強度を高めたり、あるいは、回路基板保護膜90付き回路基板(FPC)91の耐久性や信頼性を向上させるとともに、フレキシブル性を損なうことがない。例えば、無機粒子として、平均粒子径が0.001~0.2  $\mu$  mのシリカ粒子や、ゴム成分として、分子量1000~1000のシラノール末端ポリジメチルシリコーンを、それぞれ(A)成分100重量部あたり、0.1~50重量部の範囲内で添加することにより、回路基板保護用材料93の撥水性や防汚性を著しく向上させて、結果として、耐久性や信頼性をさらに向上させることができる。

【0063】[第10の実施形態]本発明の第10の実 施形態は、第1の実施形態である電子部品用材料をネガ 型エッチングレジスト用材料に使用した実施態様であ る。図10を参照しながら説明する。図10(a)~ (e) は、ネガ型エッチングレジスト用材料を用いて、 半導体素子等における配線パターン111を製造する方 法を示す図である。すなわち、図10(a)に示すよう に、基板112上に積層された導体113を用意した 後、図10(b)に示すように、本発明のネガ型エッチ ングレジスト用材料 1 1 4 を 1 ~ 2 0 μ mの厚さに積層 する。次いで、図10(c)に示すように、パターンマ スク115を介して、紫外線116をパターン露光した 後、図10(d)に示すように、アルカリ現像し、エッ チング用レジスト118を形成する。次いで、エッチン グ用レジスト118間に露出した導体113をエッチン グし、配線パターン111とする。なお、図示しない が、その後、エッチング用レジスト118を除去しても 良いし、あるいは、そのまま残して電気絶縁性膜(層間 絶縁性膜)として利用することもできる。さらに配線パ ターン111は、導体113を無電解めっき、あるいは スパッタなどにより形成し、エッチングレジストの代わ りにめっきレジストとして用い、電解めっきで形成する こともできる。

【0064】ここで、レジスト用材料の用途には、従来、光硬化型のフェノール系樹脂等が多用されていた。かかるフェノール系樹脂は、吸湿して密着力が低下したり、あるいは硬化反応が遅いなどの問題が見られ、また、不純物イオンを多く含んでいるため、耐電触性に乏しいなどの問題が見られた。それに対し、本発明のレジ

スト用材料114は、吸湿性が少ないばかりか、基板112に対して優れた密着力を示すことができる。また、本発明のレジスト用材料は、光酸発生剤を用いているため、短時間で光硬化させることができる。さらに、本発明のレジスト用材料114から光硬化して得られるエッチング用レジスト118は、透明性が高く、保護すべき配線パターン111の状態を認識することができ、しかも不純物イオンの含有量が少ないため耐腐食性にも優れている。その他、本発明のレジスト用材料114は、解像度や酸素プラズマ耐性に優れているという特徴もある。

【0065】なお、本発明の電子部品用材料をエッチン グレジスト用材料 1 1 4 に使用する場合、オキセタン基 を含むシラン化合物、例えば、(3-(3-メチル-3 ーオキセタンメトキシ)プロピルトリエトキシシラン) を、(A)成分100重量部あたり、0.01~10重 **量部の範囲内で添加しておくことが好ましい。このよう** に構成することにより、さらに現像性を向上させること が可能である。さらに、エッチング耐性を高めるため に、無機充填材を添加することが好ましい。その他、本 20 発明のエッチングレジスト用材料114に、ジアゾ化合 物、例えば、ジアゾナフトキノン化合物やジアゾメルド ラム酸等を、(A)成分100重量部あたり、0.1~ 30重量部の範囲内で添加するか、あるいは(A)成分 のヒドロキシ基の一部を t ーブトキシカルボニル基( t - BOC) で置換することにより、ポジ型エッチングレ ジスト用材料とすることも可能である。よって、かかる ポジ型エッチングレジスト用材料を、下層レジストの上 に積層することにより、いわゆる二層レジストとして構 成することができ、三層レジストと比較して、より高い 解像度やプロセス容易性を得ることができる。

【0066】 [第11の実施形態] 本発明の第11の実施形態は、第1の実施形態である電子部品用材料を液晶封止用材料に使用した実施態様である。図11を参照しながら説明する。図11は、透明電極120が設けられたガラス基板121と、対向電極122が設けられたもう一対のガラス基板123との間に液晶124を注入し、その周囲を液晶封止用材料125でシールした後、光硬化して構成した液晶表示装置(LCD)126の一例における断面図である。

【0067】ここで、液晶封止用材料の用途には、従来、熱硬化型の液状エポキシ系樹脂や熱硬化型のシリコーン系樹脂が多用されていた。したがって、吸湿して液晶シール性が低下したり、あるいは、高温で加熱する必要があるため、液晶を劣化させたり、生産性が乏しかったり、さらには、硬化物において高い内部応力が発生し、クラックが生じやすいなどの問題が見られた。それに対し、本発明の液晶封止用材料125は、ガラス基板121、123に対する密着力に優れており、優れた液晶シール性を示すことができる。また、本発明の液晶封50

止用材料125は、大気下、室温条件において、露光することにより光硬化させることができるため、加熱硬化型の封止材料を使用した場合と比較して、液晶124を劣化させることがない。さらに、本発明の液晶封止用材料125は、化学的に安定であり、液晶124に直接接触しても、液晶封止用材料125自身が劣化したり、あるいは、液晶124に対して劣化作用を与えることがない

【0068】なお、本発明の電子部品用材料を液晶封止用材料に使用する場合、液晶124の封止性を良好にし、さらに熱膨張係数を低下しやすいように、カップリング剤を添加したり、あるいは、対向するガラス基板121、123の間の間隙が変化しないように、ガラスビーズ等からなるスペーサー127を添加しておくことが好ましい。

# [0069]

【実施例】以下、本発明の実施例を説明するが、本発明 はこれら実施例の記載内容に限定されるものではない。 また、実施例中、各成分の配合量は特に記載のない限り 重量部を意味している。

# 【0070】 [実施例1]

(電子部品用材料の調製) 撹拌機付の容器内に、メチル トリメトキシシラン(80.0g、0.558モル) と、電気伝導率が8×10-5 S・c m-1 のイオン交換水 (16.0g、0.889モル) とを収容した後、温度 60℃、6時間の条件で加熱撹拌することにより、メチ ルトリメトキシシランの加水分解を行った。次いで、メ チルイソブチルケトン(以下、MIBKと略記)を滴下 しながら、加水分解により副生したメタノールを蒸留除 去した。そして、最終的に固形分を22重量%に調整し た、本発明の(A)成分であるポリシロキサンを含有す る溶液(以下、ポリシロキサン溶液1と称する。)を得 た。得られたポリシロキサン溶液 1 について、GPCを 用いてポリスチレン換算の重量平均分子量を測定したと ころ、1500という値が得られた。次いで、得られた ポリシロキサン溶液1 (22重量%固形分)100重量 部あたり、(B)成分として、光酸発生剤(サートマー 社製、CD1012)を0.7重量部と、(C)成分と して、脱水剤であるオルト蟻酸メチル3.0重量部と、 増感剤としてジエチルチオキサントンを 0. 01 重量部 とをそれぞれ添加して、電子部品用材料を得た。

# 【0071】 (電子部品用材料の評価)

# (1) 光硬化性

得られた電子部品用材料を大気条件下、バーコータを用いて、石英板上に厚さが  $3 \mu$  mとなるように塗膜を形成した。形成した塗膜に対して、大気下、温度 25 Cで、それぞれ露光量が  $100 \text{ mJ/cm}^2$ (照射時間 1 秒)、 $200 \text{ mJ/cm}^2$ (照射時間 2 秒)、および  $300 \text{ mJ/cm}^2$ (照射時間 3 秒)となるように、オーク製作所(株)製のコンベア式高圧水銀ランプ(2 k

W)を用いて紫外線を照射し、硬化膜を形成した。得られた硬化膜につき、指触で表面タックを測定し、以下の 基準で光硬化性を評価した。結果を表1に示す。

◎:100mJ/cm²露光後、硬化膜の表面タックがない。

○:200mJ/cm<sup>2</sup>露光後、硬化膜の表面タックがない。

△:300mJ/cm²露光後、硬化膜の表面タックがない。

×:300 m J / c m<sup>2</sup> 露光後、硬化膜の表面タックがある。

# 【0072】(2)透明性

電子部品用材料を石英板上に回転塗布した後、前記コンベア式高圧水銀ランプを用いて、露光量が $200\,\mathrm{mJ/cm^2}$ となるように紫外線を照射し、厚さ $10\,\mu\mathrm{m}$ の硬化膜を形成した。次いで、分光光度計を用いて、波長 $50\,\mathrm{n}\,\mathrm{m}$ における光透過率(T/%)を測定し、得られた光透過率から以下の基準で透明性を評価した。結果を表1に示す。

○:光透過率が95%以上の値である。

△:光透過率が80~95%未満の値である。

×:光透過率が80%未満の値である。

# 【0073】(3)5%重量減少温度

電子部品用材料をシリコンウエファー上に回転塗布した後、前記コンベア式高圧水銀ランプを用いて、露光量が $200\,\mathrm{m}\,\mathrm{J/c}\,\mathrm{m}^2$ となるように紫外線を照射し、厚さ $5\,\mu\,\mathrm{m}$ の硬化膜を形成した。得られた硬化膜につき、 $\mathrm{T}\,\mathrm{G}\,\mathrm{A}\,\mathrm{を}\,\mathrm{H}$ いて、窒素中で加熱し、初期重量(100%)から5%減少したときの温度(<math>5%重量減少温度)を測定した。また、紫外線硬化後、200%、 $10分の条件でポストベークして得られた硬化膜につき、<math>\mathrm{T}\,\mathrm{G}\,\mathrm{A}\,\mathrm{を}\,\mathrm{H}$ いて、同様に5%重量減少温度を測定した。それぞれの結果を表1に示す。

### 【0074】(4)密着力

電子部品用材料を、アルミナ基板および銅板上にそれぞれ回転塗布した後、前記コンベア式高圧水銀ランプを用いて、露光量が $200\,\mathrm{mJ/cm^2}$ となるように紫外線を照射し、厚さ $3\,\mu\,\mathrm{m}$ の硬化膜を形成した。次いで、温度 $121\,\mathrm{C}$ 、湿度 $100\,\mathrm{SR}\,\mathrm{H}$ 、圧力 $2a\,\mathrm{tm}$ 、 $24\,\mathrm{H}$ 間の条件でPCT試験を実施し、その後、JIS=5400に準拠した碁盤目試験を行い、上記基板に対する密着力を、以下の基準に基づいて評価した。得られた結果を表1に示す。

◎:碁盤目100個中、全く剥がれが観察されなかった。

○:碁盤目100個中、1~10個の剥がれが観察された。

△:11~20個の剥がれが観察された。

×: 碁盤目100個中、20個以上の剥がれが観察された。

24

# 【0075】(5)不純物イオン含有量

電子部品用材料をシリコンウエファー上に回転塗布した後、前記コンベア式高圧水銀ランプを用いて、露光量が $200\,\mathrm{m}\,\mathrm{J/c}\,\mathrm{m}^2$ となるように紫外線を照射し、厚さ $5\,\mu\,\mathrm{m}$ の硬化膜を形成した。得られた硬化膜中の不純物イオン含有量(Na, K, Fe)を原子吸光法により測定した。得られた結果を表1に示す。

# 【0076】(6)比誘電率

電子部品用材料を石英ガラス上に回転塗布した後、前記コンベア式高圧水銀ランプを用いて、露光量が200m J/c  $m^2$ となるように紫外線を照射し、厚さ $3\mu m$ の硬化膜を形成し、さらに100  $\mathbb C$ 、1時間の条件でポストベークした。この硬化膜の比誘電率を、周波数100 kHzの条件で、誘電率計により測定した。得られた結果を表1に示す。

### 【0077】(7)保存安定性

電子部品用材料を温度 4 0 ℃で 1 ヶ月間および 3 ヶ月間 保管した後、目視で外観変化(粘度増加)を測定し、さらに上記(1)の光硬化性を測定して、以下の基準で保 存安定性を評価した。結果を表 1 に示す。

◎:3ヶ月経過後も、外観変化や光硬化性の変化は観察 されない。

○:1ヶ月経過後も、外観変化や光硬化性の変化は観察 されない。

×:1ヶ月経過後に、外観変化あるいは光硬化性の低下が観察される。

【0078】以上の結果から理解されるように、脱水剤 (成分C)を添加することにより、電子部品用材料の保存安定性を著しく高めることができ、また、光硬化性を高める効果を発現させることが確認された。また、得られた光硬化物は、優れた耐熱性、透明性、密着性、比誘電率等を有していることが確認された。なお、かかる効果は、後述する比較例1の結果と対比させると、さらに明確になる。

# 【0079】 [実施例2]

(電子部品用材料の調製) コンデンサー、窒素導入口および攪拌機を備え付けたセパラブルフラスコに、 n ーブチルアクリレート (115g、0.808mol)、 y ーメタクリロキシプロピルトリメトキシシラン (50.1g、0.202mol)、 pーイソプロペニルフェノール (108.3g、0.808mol)、メタクリル酸 (104.4g、1.213mol)、トリシクロ〔5.2.1.0²6〕デカー8ーイル=メタクリレート(222.3g、1.010mol)、1.1 ーアゾビス(シクロヘキサンー1ーカルボニトリル) (18g、0.0737mol)、乳酸エチル (900g)を入れた。窒素置換した後内温=90℃にて6hバッチ重合し、共重合体溶液1を得た。共重合体は、固形分率=39.1%、ビニル単量体の重合添加率は99%、重量平均分子量=22300、数平均分子量=7800であ

った。次に、コンデンサー、窒素導入口および攪拌機を 備え付けたセパラブルフラスコに、合成したこの共重合 体 (767g、固形分=300g)、乳酸エチル (10 33g)、トリメトキメチルシラン(1055g、7. 75mol)、メチルオキセタニルメトキシプロピルト リエトキシシラン(27.5g、0.859mol)を 入れた。内温=60℃まで昇温後、電気伝導度が8×1 0-5 S・c m-1 のイオン交換水(232g、12.9 m o 1) を反応器に仕込み、内温=60℃にて6hバッチ 重合した。固形分率=29.4%、シラン単量体の重合 添加率は99%、重量平均分子量=13100、数平均 分子量=1120であった。加水分解により副製したア ルコールと乳酸エチルを真空ポンプを備え付けたロータ リーエバポレーターを用い60℃にて除去し、固形分6 0 重量%のアクリルポリマー・ポリシロキサンのハイブ リッド体溶液を得た(以下、ポリシロキサン溶液2と称 する)。次いで、得られたポリシロキサン溶液2(60 重量%固形分)100重量部あたり、(B)成分とし て、光酸発生剤、トリフェニルスルフォントリフルオロ メタンスルフォネートを1重量部と、増感剤、9-アン トラセンメタノールをO.33重量部と、(C)成分と して、脱水剤であるオルト蟻酸メチル3重量部とをそれ

【0080】(電子部品用材料の評価)実施例1と同様に、光硬化性、透明性、5%重量減少温度、密着性、不純物イオン含有量、比誘電率(ポストベーク条件200℃、1時間)、保存安定性をそれぞれ測定した。得られた結果を表1に示す。また、実施例2においては、電子部品用材料の柔軟性(マンドレル試験)を評価した。すなわち、電子部品用材料を、縦10cm×横10cm×厚さ120μmのPETフィルム上にバーコーターで塗布し、露光量が300mJ/cm²となるように紫外線を照射し、厚さ5μmの硬化膜を形成した。次に、直径が1、5、8、10mmの金属棒に巻き付けて、5秒間静置した。その後硬化膜の表面を顕微鏡(倍率50倍)で観察した。その結果、直径1mmの金属棒を使用した場合であっても、クラックの発生は観察されなかった。

ぞれ添加して、電子部品用材料を得た。

【0081】以上の結果から理解されるように、電子部品用材料中にアクリルシリコン重合体を含む場合にも、脱水剤(成分C)を添加することにより、電子部品用材料の保存安定性を著しく高めることができ、また、光硬化性を高める効果を発現させることが確認された。また、得られた光硬化物は、優れた耐熱性、透明性、密着性、比誘電率等を有していることが確認された。なお、かかる効果は、後述する比較例1の結果と対比させると、さらに明確になる。

### 【0082】 [実施例3]

(電子部品用材料の調製) 内容積1.0リットルの電磁 撹拌機を備えたステンレス製のオートクレーブ内を窒素 ガスで置換した後、酢酸エチル(重合溶剤)300g 26

と、エチルビニルエーテル24.0gと、ヒドロキシブチルビニルエーテル25.8gと、ノニオン性反応性乳化剤NE-30(旭電化工業(株)製)10.0gと、ラジカル発生剤としてアゾ基含有ポリジメチルシロキサンVPS-1001(和光純薬工業(株)製)1.0gと、過酸化ラウロイル0.5gとを収容した。次いで、ヘキサフルオロプロピレン(ガス)99.9gをオートクレーブ内に導入した後、温度70 $^{\circ}$ 、20時間の条件でラジカル重合反応を行い、フッ素含有共重合体を得た。得られたフッ素含有重合体について、フッ素含量をアリザリンコンプレクソン法に準拠して測定したところ、46.1重量%であった。

【0083】次いで、フッ素含有重合体100gと、yーイソシアネートプロピルトリエトキシシラン20gと、メチルイソブチルケトン500gと、ジブチルスズジラウレート0.01gとを撹拌機付きの反応容器内に収容した。次いで、撹拌しながら、窒素ガス雰囲気下、温度20 $^{\circ}$ 、12時間の条件で、フッ素含有共重合体とyーイソシアネートプロピルトリエトキシシランとを反応させて、シラン変性されたフッ素含有共重合体を得た。

【0084】一方、撹拌機付き容器内に、メチルトリメトキシシラン(MTMS)80gと、電気電導率が $8\times10^{-5}$  s・c m $^{-1}$  のイオン交換水16gとを収容した後、温度60  $\mathbb C$ 、6時間の条件で、MTMSの加水分解を行った。次いで、メチルイソブチルケトンを滴下しながら、加水分解により副生したメタノールを蒸留除去し、最終的に固形分濃度が22 重量%のMTMS縮合物溶液を得た。

[0085] 得られたシラン変性されたフッ素含有共重合体溶液(メチルイソブチルケトン22重量%溶液)30gと、MTMS縮合物溶液(固形分濃度が22重量%)70gと、光酸発生剤としてのサンエイドSI-100(三新化学工業(株)製)0.66gと、オルト蟻酸メチル3.0gとを均一に混合撹拌して、電子部品用材料を得た。

【0086】(電子部品用材料の評価)実施例1および2と同様に、光硬化性、透明性、5%重量減少温度、密着性、不純物イオン含有量、比誘電率(ポストベーク条件200℃、1時間)、保存安定性および柔軟性をそれぞれ測定した。得られた結果を表1に示す。得られた結果から理解されるように、電子部品用材料中にシラン変性されたフッ素含有共重合体を含む場合にも、脱水剤(成分C)を添加することにより、電子部品用材料の保存安定性を著しく高めることができ、また、光硬化性を高める効果を発現させることが確認された。また、得られた光硬化物は、優れた耐熱性、透明性、密着性、比誘電率等を有していることが確認された。

### 【0087】 [比較例1]

(電子部品用材料の作製)実施例1と比較して脱水剤を

添加しない以外、実施例1と同様に電子部品用材料を調製した。すなわち、ポリシロキサン溶液1 100重量部あたり、光酸発生剤(サートマー社製、CD1012)を0.7重量部添加して、電子部品用材料を得た。【0088】(電子部品用材料の評価)実施例1と同様に、得られた電子部品用材料につき、光硬化性や保存安定性等の評価を行った。それぞれの結果を表1に示す。実施例1における結果との比較から、比較例1においては脱水剤を添加していないため、電子部品用材料における光硬化性や保存安定性が相対的に低下していることが 10確認された。

### 【0089】 [比較例2]

(電子部品用材料の作製)実施例2と比較して脱水剤を添加しない以外、実施例2と同様に電子部品用材料を調

製した。すなわち、ポリシロキサン溶液 1 (固形分および溶剤) 3 1 8 重量部と、アクリルシリコン重合体溶液 1 (固形分および溶剤) 6 0 重量部と、光酸発生剤 C D 1 0 1 2 (サートマー社製) 3 重量部とを均一に混合して電子部品用材料を得た。

【0090】(電子部品用材料の評価) 実施例1および2と同様に、得られた電子部品用材料につき、光硬化性や保存安定性等の評価を行った。それぞれの結果を表1に示す。実施例1における結果との比較から、比較例1においては脱水剤を添加していないため、電子部品用材料における光硬化性や保存安定性が相対的に低下していることが確認された。

### [0091]

### [表1]

2と回棟に電子部面用			実施例3	比較別1	比較例2
	実施例1	実施例2	美麗男		JUDD12
ポリシロキサン溶液1	100			100	
ポリシロキサン溶液2		100			100
ポリシロキサン溶液3			100		
光融発生剂1	0.7			0.7	
光融発生剂2		1.0			1.0
地感料		0.3			0.3
脱水剌	3.0	3.0			
光硬化性	0	•	•	0	0_
透明性	0	0	0	0	0
5%重量減少温度(°C)	430	320	330	410	320
密着性 アルミナ基板 倒板	0	0	00	00	0
イオン含有量(ppm) N m K F e	0.002 ND 0.003	0, 001 ND 0, 002	0, 001 ND 0, 002	0.002 ND 0.003	0, 001 ND 0, 003
比 <b>括電</b> 率(100kHz)	3.2	3. 2	3.1	3. 2	3. 2
保存安定性	0	•	6	×	×

+MD は検出限界以下であることを示す。

【0092】 [実施例4] 実施例3で調製した電子部品 用材料を $25\mu$ m厚銅張ポリエステル基材( $50\mu$ m)上にスピンコートした後、100℃、10分間の条件でプリベークし、膜厚 $5\mu$ mのエッチング用レジスト膜を形成した。この回路基板保護膜上にパターンマスク(最小幅パターン: $2\mu$ m)を載せ、高圧水銀灯により、露光量500mJ/cm²となるように紫外線を露光した。次いで、MIBKを用いて未露光部分を現像(洗浄除去)した後、塗膜を乾燥させた。顕微鏡を用いて、得られた塗膜のパターン形状を観察したところ、パターンマスクの最小幅である $2\mu$ mのパターンが再現性良く形成されていることを確認した。また、半田処理を行ったところ、回路基板保護膜について、特に変形や損傷は見られなかった。

【0093】次いで、実施例2で調製した電子部品用材料を銅張ガラスエポキシ基材上にスピンコートした後、 100℃、10分の条件でプリベークし、膜厚30μm 50

の薄膜を形成した。この薄膜に対し、直径が25、5 O、75、および100μmの穿孔パターンが形成され たテスト用フィルムマスクを介して、高圧水銀灯によ り、露光量500mJ/cm²となるように紫外線を露 光した。ついでテトラメチルアンモニウムヒドロキサイ ド溶液(濃度2.38重量%)を用い、室温で1分ディ ッピングする事により現像処理を行い、銅金属層に至る ビアホールを有する絶縁層を形成した基材を得た。得ら れたビアホールを、走査型電子顕微鏡を用いて観察し、 最小径の穿孔パターンである 2 5 μmのビアホールが、 金属層まで貫通していることを確認した。次に、ビアホ ールを有する絶縁層上に、アネルバSPFー430H (日本電気(株)製)を用いて、初期圧力10-4Pa、 アルゴン注入後10-2 Paの条件で電圧560V、電流 0.4Aで10分間スパッタ処理することにより、厚さ 3000人の銅層を形成した。スパッタ処理後、絶縁層 の外観を観察したところ、クラックの発生は見られず、

良好なスパッタ耐性を有することを確認した。さらに硫酸銅一硫酸水溶液(硫酸銅濃度 210 g/L、硫酸濃度 52 g/L、pH=1.0)を電解銅メッキ液として用い電解銅メッキ処理を行った。電解銅メッキ処理時の電流密度を 3.0 mA/dmとし、合計の厚みが約 20  $\mu$  mの銅金属層を絶縁層表面全体にわたって形成した。その後、150 で1時間加熱処理した。形成した金属銅層に 1 c m間隔の切り込みを形成し、端面からピールテスターで剥離させることにより、銅金属層のピール強度(JIS C 6418)を測定した。その結果、1100 g/c mというピール強度の値が得られ、良好な銅密着性を示すことを確認した。

### [0094]

【発明の効果】本発明の電子部品用材料によれば、優れた保存安定性や光硬化性を示すことができ、しかも耐熱性、密着性、電気絶縁性、比誘電率、透明性等に優れた光硬化物を短時間で得ることができるようになった。なお、本発明の電子部品用材料は、光硬化性であるばかりか、熱硬化性の特性も有しており、適宜組み合わせて硬化させることも可能である。また、本発明の電子部品用材料の使用方法によれば、半導体封止用材料、半導体アンダーフィル用材料、層間絶縁膜用材料、半導体保護膜用材料、液晶封止用材料、回路保護用材料、または平坦化材料の用途において、保存安定性や光硬化性に優れた電子部品用材料を使用することができ、耐熱性、密着性、電気絶縁性、比誘電率、透明性等に優れた光硬化物を効率的に使用することができるようになった。

# 【図面の簡単な説明】

【図1】第1の実施形態におけるパッケージ基板(単層 BCA)の断面図である。

【図2】第2の実施形態におけるTCP半導体装置の断面図である。

【図3】第2の実施形態における半導体アンダーフィル 用材料の充填方法例を示す図である。

30

【図4】第4の実施形態におけるFCOB半導体装置の 断面図である。

【図5】第5の実施形態における半導体保護膜付き半導体素子の断面図である。

【図6】第6の実施形態における回路保護剤付き回路基板の断面図である。

【図7】第7の実施形態における回路保護剤付き回路基板の断面図である。

【図8】第8の実施形態における平坦化膜付き基板の断面図である。

【図9】第9の実施形態における液晶表示装置の断面図である。

【図10】第10の実施形態におけるエッチング方法例 を示す図である。

【図11】第11の実施形態におけるエッチング方法例 を示す図である。

【図12】ポストベーク温度と、現像特性との関係を説 20 明するための図である。

### 【符号の説明】

12,21 半導体素子

17 半導体封止用材料

25 半導体アンダーフィル用材料

42 フリップチップ実装用材料

5 4 半導体保護膜

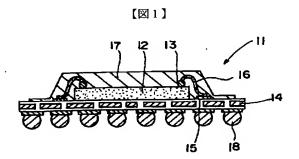
63,64 層間絶縁膜

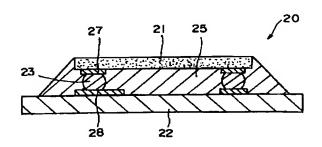
7 4 回路基材用材料

82 平坦化材料

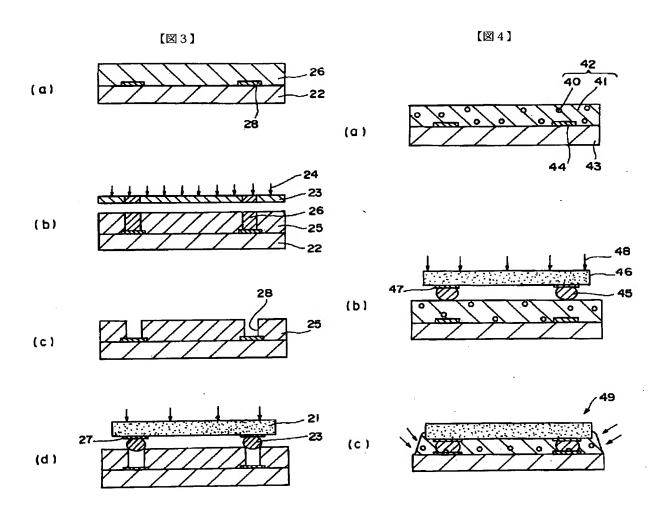
90 回路基板保護膜

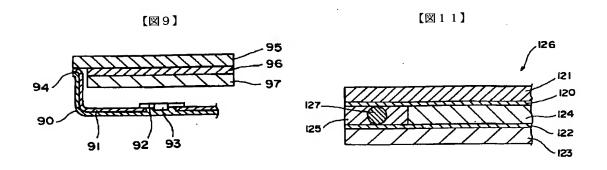
114 レジスト用材料

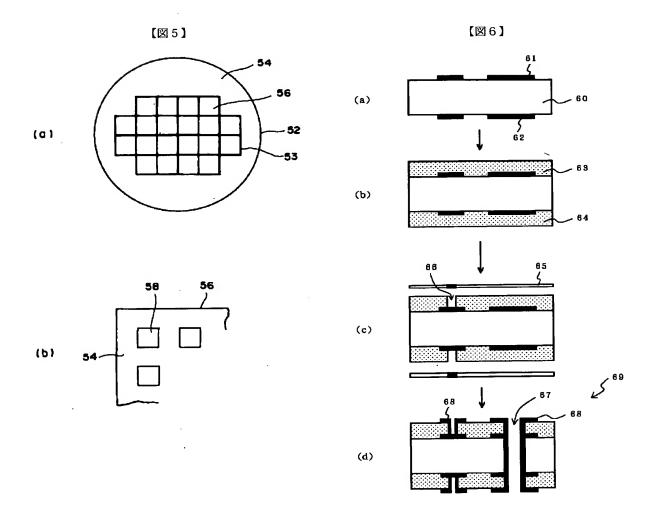




[図2]



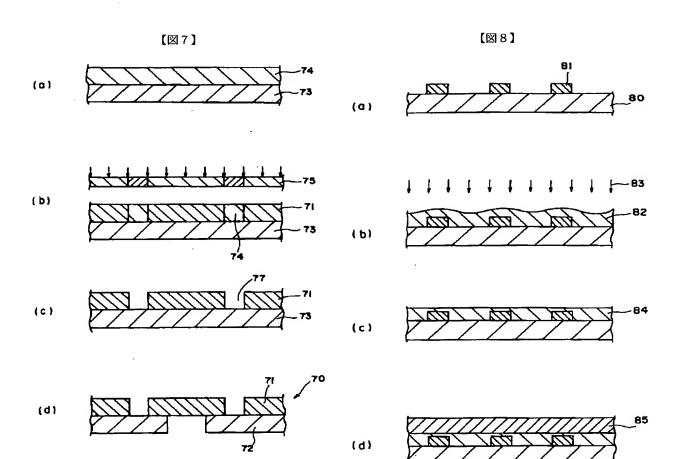




4.5 4 3.5 3 2.5 10.5 0 20 40 80 80 100 120 140 160

ポストペーク温度(℃)

[図12]

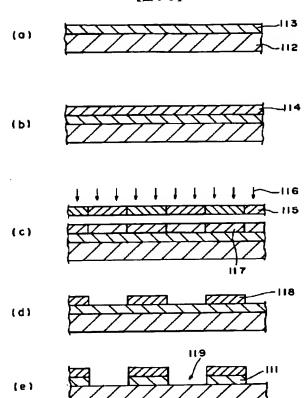


テーマコード(参考)

D

CE14 CE17 CF16 DD02 DD04

【図10】



FΙ

H O 5 K

3/28

# フロントページの続き

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

H O 5 K 3/06 3/28 (72)発明者 宇高 友広 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ エスアール株式会社内 (72)発明者 千葉 秀貴 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ エスアール株式会社内

識別記号

F ターム(参考) 2H025 AA00 AA10 AA14 AA20 AB15 AB16 AB17 AC01 AD01 AD03 BE00 BJ00 BJ06 CB33 CC20 FA03 FA12 FA14 FA17 FA29 2H089 MA04Y MA05Y MA07Y NA44 PA16 QA06 QA07 TA07 5E314 AA27 AA31 AA32 AA36 AA41 AA42 BB13 CC02 CC07 CC17 DD06 FF01 FF06 FF19 FF21 GG03 GG08 GG11 GG26 5E339 AA01 AA02 AB01 AB05 BC02 BD02 BE13 CC01 CC02 CD01